

单茂钛催化剂的苯乙烯间规聚合和乙烯聚合的比较*

方玉堂 祝方明 王群芳 林尚安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 考察三甲基铝(TMA)部分水解法制备固体改性甲基铝氧烷(mMAO)时,反应物 H_2O 和 TMA 的摩尔比对 mMAO 的产量及 mMAO 中 TMA 含量的影响;以五甲基茂基三苢氧基钛 $[\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3]/\text{mMAO}$ 组成的均相催化体系,分别考察 mMAO 的用量[即 Al/Ti 摩尔比]及 mMAO 中 TMA 含量对苯乙烯间规聚合和乙烯聚合的影响.通过分析 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{mMAO}$ 催化体系钛氧化态的分布,发现 $\text{Ti}(\text{III})$ 活性中心有利于合成间规聚苯乙烯;而 $\text{Ti}(\text{IV})$ 活性中心有利于合成聚乙烯.苯乙烯间规聚合时,外加三异丁基铝(TIBA),将提高催化活性,同时可节省 MAO 用量.

关键词 茂金属催化剂,甲基铝氧烷,间规聚苯乙烯,聚乙烯

茂金属催化体系的烯烃聚合是目前高分子合成研究的热点之一.乙烯聚合的茂金属催化剂大都是带有桥联^[1]或非桥联^[2]的双茂基金属(以锆为主)化合物.1986年, Ishihara^[3,4]发现,单茂基钛化合物/MAO 均相催化体系对苯乙烯间规聚合具有高活性.由于苯乙烯和乙烯都是廉价的石油化工原料,设想能否采用该类均相催化体系进行乙烯聚合,若能, mMAO 中残留的 TMA 对聚合又有何影响.本文选用活性较高的五甲基茂基三苢氧基钛 $[\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3]$ 为主催化剂与五种四甲基铝(TMA)含量不同的 mMAO 组成均相催化体系催化苯乙烯聚合和乙烯聚合;研究 mMAO 用量[即 Al/Ti 摩尔比]及 mMAO 中 TMA 的含量对两种单体聚合的影响.分析催化体系中钛的三种氧化态的分配百分数,从而选择适合苯乙烯间规聚合及乙烯聚合的各自最佳 mMAO,这对于阐明茂金属催化体系用于两种单体均聚合时的不同特性有一定意义,同时为进一步合成苯乙烯/乙烯共聚物提供理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂及处理

甲苯、苯和正己烷皆为分析纯试剂,用金属钠回流 8h,在氮气保护下蒸出.苢醇为分析纯试剂,加少量金属钠除水后,减压蒸馏;苯乙烯为化学纯试剂,在氮气保护下加入分占苯乙烯 2wt% NaOH , 1wt% CaH_2 的颗粒固体,在 60°C 油浴下

磁力搅拌 8h 以除阻聚剂及水分,减压蒸馏,蒸馏液用高纯氮鼓泡脱氧并在氮气下低温保存;乙烯为聚合级单体,使用前用气体纯化装置处理.五甲基茂基三氯化钛 $(\text{Cp}^* \text{TiCl}_3)$ 自制.

1.2 催化剂制备

mMAO, 用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 作水源, 甲苯作溶剂, 部份水解三甲基铝(TMA)制得 MAO. $^1\text{H-NMR}$ 测定 MAO 中 TMA 的含量^[5].

五甲基茂基三苢氧基钛 $[\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3]$ ^[6], 以苯作溶剂, 将 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 和苢醇反应得产物再用己烷萃取制得.

1.3 聚合方法

1.3.1 苯乙烯聚合 将带有加料孔和气体导入管的密闭 150mL 二口瓶真空干燥除氧, 氮气保护下, 依次加入 mMAO、苯乙烯, TIBA(如果需要的话), 在 90°C 温度下磁力搅拌 10min 后注入含 Ti 主催化剂的甲苯溶液, 采用已优化的 Al/Ti 摩尔比, 聚合一定时间后, 用 10% 盐酸乙醇溶液终止反应, 产物经洗涤、真空干燥后称重以计算单体转化率和催化活性.

1.3.2 乙烯聚合 将带有气体导入管和磁力搅拌子的 150mL 二颈烧瓶经加热真空干燥除氧后, 通入氮气, 并使体系维持一定压力, 然后加入 mMAO、甲苯和 Ti 主催化剂, 采用已优化的 Al/Ti 摩尔比, 在 30°C 下反应 15min, 升至特定温度, 抽除氮气, 再通入乙烯单体, 通过控制阀调节乙烯通入的流量速度, 并使整个反应在恒定的压

力下进行.聚合过程中每隔一定时间测定记录乙烯的聚合量.聚合一定时间后,用含 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应.产物经洗涤、真空干燥后称重并计算催化活性.

1.4 单茂钛催化剂中钛的氧化态分析

参照文献[7]提供的方法,用重铬酸钾容量法测定苯乙烯间规聚合和乙烯聚合的茂钛化合物/MAO 均相催化体系中钛的三种氧化态[Ti(Ⅱ)、Ti(Ⅲ)、Ti(Ⅳ)]的含量;二苯磺酸钾作指示剂,所有操作在严格的氮气保护下进行.其中,测定苯乙烯间规聚合的单茂钛催化剂中钛的氧化态是在苯乙烯单体存在下或苯乙烯及 TIBA 共同存在下进行的;而测定乙烯聚合的单茂钛催化剂中钛的氧化态是在不通乙烯的甲苯溶液中进行的.

1.5 聚合反应产物的表征

苯乙烯聚合反应产物用沸丁酮抽提 8h,不溶部分真空干燥称重后计算间规度,经¹³C-NMR 分析为 sPS.以 *o*-二氯苯作溶剂,135℃ 温度下测定 sPS 的粘均分子量;以四氢蔡作溶剂,130℃ 温度下测定聚乙烯(PE)的粘均分子量. PERKIN-ELMER DSC-7C 示差扫描量热计在氮气保护下分别记录 sPS,PE 的 DSC 谱,升温和降温速率均为 10℃/min.

2 结果与讨论

2.1 改性 MAO 助催化剂的制备

MAO 是茂金属催化体系的高效助催化剂,研究表明,用水解 TMA 法制备 MAO 时,无论采取何种水解试剂和处理方法,TMA 都不能完全水解,实际上得到的是含有 TMA 的改性 MAO(mMAO).而 mMAO 中 TMA 含量对各类烯烃聚合影响很大.本文用 Al₂(SO₄)₃·18H₂O 于 60℃ 下水解溶于甲苯中的 TMA,过滤后,真空蒸发溶剂,得到固体 mMAO;通过调控 H₂O 与 TMA 的摩尔比,得到两种 TMA 含量不同的固体 mMAO,即 mMAO1, mMAO3.将其中的 mMAO1 和 mMAO3 用甲苯溶解处理,在 70℃ 下真空抽干溶剂,所得固本产物分别用 mMAO2, mMAO4 表示,对 mMAO4 用同样方法再处理得 mMAO5,以上 5 种 mMAO 中 TMA 含量见表 1.

Al₂(SO₄)₃·18H₂O 水解 TMA, H₂O 和 TMA 摩尔比为 1.2 时, mMAO1 的产率高达 50.1%; H₂O 和 TMA 摩尔比为 1.8 时, mMAO3 的产率降为 31.6%,生成不溶于甲苯的水解产物增多.

制得的固体 mMAO 中 TMA 含量随 H₂O 和 TMA 摩尔比增大而减小.进一步处理 mMAO,主要抽除 mMAO 中 TMA.

Table 1 Molar ratio of TMA and MAO consisted in mMAO prepared by hydrolytic condensation of TMA with H₂O from Al₂(SO₄)₃·18H₂O

H ₂ O/TMA (mol/mol)	mMAO sample	mMAO (g)	Yield (mol %)	TMA retained in mMAO (mol/ %)
1.2	mMAO1	17.4	50.1	26.1
	mMAO2*	15.8	45.5	22.5
1.8	mMAO3	11.0	31.6	20.0
	mMAO4**	9.7	27.9	16.2
	mMAO5***	8.9	25.6	15.4

reaction conditions: solvent toluene, temperature 60℃, reaction time 24h; * and ** obtained by re-vacuum vaporization of mMAO1 and mMAO3 toluene solution at 70℃, respectively; *** obtained by re-vacuum vaporization of mMAO4 toluene solution at 70℃

2.2 mMAO 的用量(Al/Ti 摩尔比)对苯乙烯本体间规聚合和乙烯淤浆聚合的影响

用助催化剂 mMAO 活化的主催化剂茂钛化合物进行苯乙烯间规聚合和乙烯聚合,要求有合理的 Al/Ti 摩尔比.如表 2 所示, Cp*Ti(OBz)₃/mMAO 催化体系催化苯乙烯间规聚合,需要 TMA 含量较高的 mMAO 和较高的 Al/Ti 摩尔比,才能显示高活性(10⁵ 级).当 Al/Ti = 800 (mol/mol)时,催化活性和聚合物分子量较高;过低, mMAO 与主催化剂不能形成足够多的 Ti(Ⅲ)活性中心,催化活性低;过高,由于苯乙烯增长链向 mMAO 链转移速率加快,聚合物分子量降低; Cp*Ti(OBz)₃/mMAO 催化乙烯淤浆聚合时则需要 TMA 含量较低的 mMAO 和较低的 Al/Ti 摩尔比,但与苯乙烯相比,聚合活性较低(10³ 级),这与乙烯聚合浓度低和乙烯自身的结构有关.当 Al/Ti = 200(mol/mol)时,催化活性和聚合物分子量较高;同样,过高或过低,均不利于乙烯的聚合.

2.3 催化体系中钛的氧化态对苯乙烯本体间规聚合的影响

表 3 列出用 TMA 含量不同的 mMAO 组成 Cp*Ti(OBz)₃/mMAO 均相催化体系进行苯乙烯间规聚合的结果.在固定 Al(mMAO)/Ti 摩尔比的条件下,具有还原作用的 TMA 含量高的催化体系中低价钛[Ti(Ⅱ) + Ti(Ⅲ)]的百分含量高,催化体系的活性则主要随 Ti(Ⅲ)百分含量增加而增加.用 mMAO1 所组成的催化体系中 Ti(Ⅲ)

的百分含量最高(80.5%mol%),该催化体系催化苯乙烯间规聚合活性也最高(1.12×10^5 gPS/gTi·h).可能是因为Ti(Ⅲ)活性中心较Ti(Ⅳ)多一个空轨道,单体和增长链链端的苯环都可以与空轨道配位,一方面构成了苯乙烯间规聚合机制,见图1a);另一方面苯环与空轨道配位使得钛中心电子云密度增大,从而削弱了活性中心与聚合链之间的Ti—C键,降低了移位、插入反应的活化能,加快链增长反应速率.相反,由于mMAO4中TMA

百分含量少,所组成的催化体系中Ti(Ⅲ)百分含量也很少,此时进行苯乙烯间规聚合活性很低(仅 3.0×10^3 gPS/gTi·h).聚合产物sPS的间规度(S.I.)和熔融温度随催化体系中MAO和TMA百分含量的改变均无明显的变化,但是聚合物的分子量则随TMA含量减小而增高,也就是说,TMA的存在量只影响Ti(Ⅲ)活性中心的数量,不影响苯乙烯间规聚合立体选择性,但TMA同时起到链转移的作用.

Table 2 Effect of Al/Ti molar ratio on bulk syndiospecific polymerization of styrene and ethylene slurry polymerization

Styrene bulk polymerization					Ethylene slurry polymerization			
Al(mMAO1)/Ti (mol/mol)	Activity×10 ⁻⁴ (gPS/gTi·h)	S.I. ^a (wt%)	T _m ^b (℃)	M _v ×10 ⁻⁵	Al(mMAO5)/Ti (mol/mol)	Activity×10 ⁻³ (gPE/gTi·h)	T _m (℃)	M _v ×10 ⁻⁵
200	4.2	89.0	270.1	3.25	50	0.38	112.3	5.59
400	8.5	97.5	269.8	3.60	100	0.84	112.2	5.68
800	11.2	98.5	271.5	3.84	200	1.9	111.8	5.12
1200	11.5	95.6	268.9	2.85	300	1.69	111.3	3.88
1600	9.5	92.3	266.8	2.49	400	0.25	111.1	3.26

styrene bulk polymerization conditions: [Ti] = 1.04×10^{-4} mol/L, styrene = 20mL, T_p = 90℃, t = 1h; ethylene slurry polymerization conditions: [Ti] = 1.04×10^{-3} mol/L, P(C₂H₄) = 0.13MPa, toluene = 20mL, T_p = 40℃, t = 0.5h;
a)syndiotactic index; weight% boiling butanone insoluble fraction, b)melting temperature by DSC determination

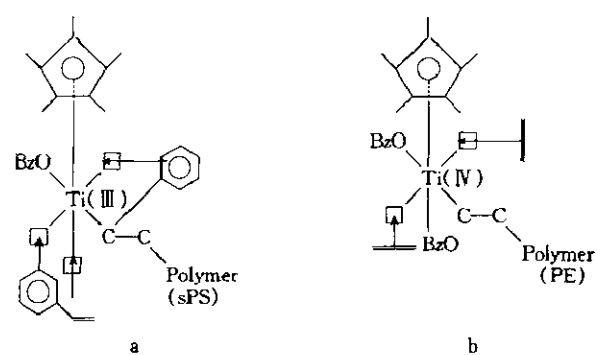


Fig. 1 Structure of active sites of growing sPS polymer chain a) and PE polymer china b)

Table 3 Styrene bulk polymerization with Cp* Ti(OBz)₃/mMAO catalytic systems

Run No.	mMAO sample	Ti oxidation state (mol%)			Activity×10 ⁻⁴ (gPS/gTi·h)	S. I. (wt%)	T _m (℃)	M _v ×10 ⁻⁵
		Ti(Ⅱ)	Ti(Ⅲ)	Ti(Ⅳ)				
1	mMAO1	10.6	80.5	8.9	11.2	98.5	271.5	3.84
2	mMAO2	4.6	60.0	25.1	5.61	97.9	269.8	4.02
3	mMAO3	2.5	20.9	76.6	3.82	98.3	268.5	4.26
4	mMAO4	1.1	17.6	81.3	0.3	96.5	269.1	4.56
5	mMAO5	0.3	11.4	88.3	trace	—	—	—

polymerization conditions: [Ti] = 1.04×10^{-4} mol/L, Al/Ti = 800(mol/mol), T_p = 90℃, t = 1h

2.4 催化体系中钛的氧化态对乙烯淤浆聚合的影响

表4列出用TMA含量不同的mMAO组成的Cp*Ti(OBz)₃/mMAO催化体系进行乙烯淤浆聚合的结果.与表3进行苯乙烯本体间规聚合正

好相反.用TMA含量高的mMAO1组成的催化体系的Ti(Ⅲ)活性中心百分含量高,乙烯聚合的催化活性低.而mMAO5组成的催化体系由于TMA含量低,其催化体系Ti(Ⅳ)活性中心含量高(88.5mol%),乙烯聚合活性相对最高($1.9\times$

10³gPE/gTi·h),其原因有待进一步研究. 乙烯在 Ti(IV)活性中心的链增长反应如图 1b)表示. 同样可以看出,由于 TMA 能起到链转移的作用,随着催化体系 TMA 含量的降低,PE 聚合物分子量增加.

Table 4 Ethylene polymerization with Cp* Ti(OBz)₃ and different mMAO catalytic system

Run No.	mMAO sample	Ti oxidation state (mol%)			Activity×10 ⁻³ (gPE/gTi·h)	T _m (℃)	M _n ×10 ⁻⁵
		Ti(Ⅱ)	Ti(Ⅲ)	Ti(Ⅳ)			
6	mMAO1	12.1	71.8	19.9	0.0	—	—
7	mMAO2	5.1	64.6	30.3	0.6	111.5	3.88
8	mMAO3	1.8	21.3	76.9	1.2	112.1	4.50
9	mMAO4	0.7	17.2	81.6	1.6	112.2	4.98
10	mMAO5	0.1	11.4	88.5	1.9	111.8	5.12

polymerization conditions: [Ti] = 1.04 × 10⁻³ mol/L, Al/Ti = 200 (mol/mol), P(C₂H₄) = 0.13MPa, toluene = 20mL, T_p = 40℃ t = 0.5h

2.5 外加三异丁基铝(TIBA)对苯乙烯本体间规聚合的影响
表 3 中, Cp* Ti(OBz)₃/mMAO 催化苯乙烯本体间规聚合,用 mMAO1 时,因有较高含量的 TMA,会有较高催化活性,而若用 mMAO4 时,因有较低含量的 TMA, Cp* Ti(OBz)₃/mMAO4 催化体系进行苯乙烯间规聚合的产物极少.如表 5 所示.

Table 5 Influence of external addition of TIBA on styrene polymerization with Cp* Ti(OBz)₃/mMAO4 catalytic system

Run No.	TIBA(add) (mmol)	Ti oxidation state (mol%)			activity×10 ⁻⁴ (gPS/gTi·h)	S. I. (wt%)	T _m (℃)	M _n ×10 ⁻⁵
		Ti(Ⅱ)	Ti(Ⅲ)	Ti(Ⅳ)				
11	0.42	1.8	61.9	36.3	2.3	96.3	269.4	4.26
12	0.83	3.8	75.8	20.4	7.8	95.4	268.9	4.24
13	1.25	12.5	72.3	15.2	7.2	95.2	268.5	3.51
14	1.66	14.1	71.3	13.6	5.8	95.6	268.1	2.82

polymerization conditions: [Ti] = 1.04 × 10⁻⁴ mol/L, Al(mMAO4) = 1.25mmol, Al(mMAO4)/Ti = 600 (mol/mol), styrene = 20mL, T_p = 90℃, t = 1h

采用 mMAO4 做助催化剂,固定 Al (mMAO4)/Ti 摩尔比为 600,外加三异丁基铝 (TIBA)于 mMAO4 所属催化体系中,由于 TIBA 可以将更多的 Ti(Ⅳ)还原成 Ti(Ⅲ),从而活性显著增加;当 mMAO4 和 TIBA 用量摩尔比为 3:2 时(12[#]),该催化体系相对活性最高,聚合物分子量也很高.外加 TIBA 量有一个最适值,过量时,会使活性中心 Ti(Ⅲ)进一步还原成 Ti(Ⅱ),活性反而降低,如 13[#], 14[#];且由于苯乙烯增长链向 TIBA 发生链转移,因此聚合物分子量随着 TIBA 加入而递减.故掌握适量的 TIBA 替代部分 mMAO,有一定的理论和实际意义的.

REFERENCES

1 Kaminsky W, Engehausen R. *Macromol Chem*, 1992, 193:1643~1653
2 Ahlers A, Kaminsky W, *Makromol Chem Rapid Commun*, 1988, 9:457~458
3 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto T M. *Macromolecules*, 1986, 19:2464~2465
4 Ishihara N, Kuramoto T M, Uio M. *Macromolecules*, 1988, 21:356~360
5 Resconi L, Bossi S, Abis L. *Macromolecules*, 1990, 23:4489~4492
6 Zhu Fangming(祝方明), Fang Yutang(方玉堂), Lin Shangan(林尚安). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*(中山大学学报(自然科学版)), 1998, 5:43~48
7 Chien J C W., Zedenek S, Sizhong Dong. *Macromolecules*, 1992, 25:3199~3205

STUDIES ON SYNDIOSPECIFIC POLYMERIZATION OF STYRENE AND POLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH NOVEL TITANOCENE CATALYST

FANG Yutang, ZHU Fangming, WANG Qunfang, LIN Shangan

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract Syndiotactic polystyrene (sPS) and polyethylene were comparatively synthesized with homogeneous catalytic systems composing η^5 -pentamethycyclopentadienyltribenzoyloxy titanium [$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$] and various modified methylaluminoxanes (mMAO). The content of TMA in mMAO can be controlled by regulating $\text{H}_2\text{O}/\text{TMA}$ molar ratio during the preparation of mMAO by partial hydrolysis of TMA with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. The effect of Al/Ti molar ratio on polymerization of styrene as well as ethylene have been studied in detail. The oxidation states of titanium in $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ catalytic systems were determined by redox titration method. It seems that active centre of $\text{Ti}(\text{III})$ is favorable for styrene syndiospecific polymerization with higher catalytic activity, while $\text{Ti}(\text{IV})$ center is favorable for ethylene polymerization. The styrene syndiospecific polymerization may also be influenced by the external addition of tri-isobutyl-aluminum (TIBA) into the same catalytic system giving higher yield but slightly lower molecular weight of sPS.

Key words Titanocene catalyst, Methylaluminoxane, Styrene syndiospecific polymerization, Ethylene polymerization